

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/099936 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 29/20**,
29/01, 67/48, C08K 5/23, C09D 5/00

[DE/DE]; Küferstrasse 30, 65931 Frankfurt am Main (DE).
WACKER, Andreas [DE/DE]; Sedanstrasse 4, 68623
Lampertheim (DE). **METZ, Hans, Joachim** [DE/DE];
Jahnstrasse 36, 64285 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04966

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2003 (13.05.2003)

(74) **Anwalt: HÜTTER, Klaus**; Clariant Service GmbH, Am
Unisys-Park 1, D-65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 24 279.8 28. Mai 2002 (28.05.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

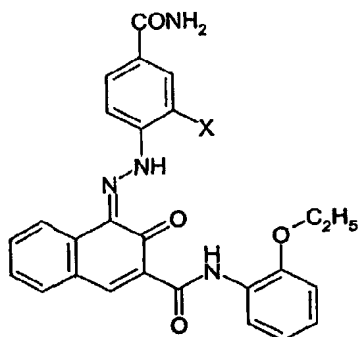
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Martin, U.**

(54) **Title:** NOVEL DERIVATIVES OF C.I. PIGMENT RED 170

(54) **Bezeichnung:** NEUE DERIVATE VON C.I. PIGMENT RED 170



(1)

(57) **Abstract:** The invention relates to compounds of formula (1), in which X represents F, Cl, Br, methyl or nitro, or to the tautomers thereof. Said compounds are characterised by a strong yellow tone, transparency and fastness to weathering in relation to the unsubstituted pigment red 170.

(57) **Zusammenfassung:** Verbindungen der Formel (1) oder Tautomere davon, worin X die Bedeutung F, Cl, Br, Methyl oder Nitro hat, zeichnen sich durch höhere Gelbstichigkeit, Transparenz und Witterechtheit gegenüber unsubstituiertem Pigment Red 170 aus.

WO 03/099936 A1

Neue Derivate von C.I. Pigment Red 170

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azopigmente auf der Basis von C.I. Pigment Red 170 und Verfahren zu deren Herstellung.

C.I. Pigment Red 170 (Formel (1), $X=H$) ist aufgrund seiner guten allgemeinen Echtheiten ein wichtiges Rotpigment zur Einfärbung von Lacken, insbesondere
10 von Automobillacken. Das Pigment kommt in drei unterschiedlichen Kristallmodifikationen vor: In Automobillacken wird vor allem die γ -Phase eingesetzt. Die β -Phase ist wesentlich transparenter und blautichiger als die γ -Phase. Die α -Phase hat wesentlich schlechtere Echtheitseigenschaften und eignet sich daher nicht als organisches Pigment.

15

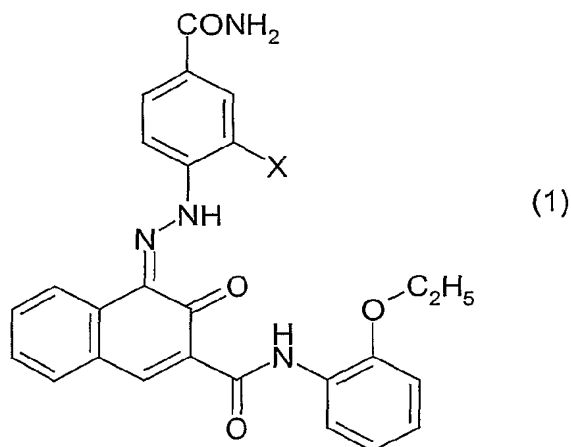
C.I. Pigment Red 170 ist in DE 1 228 731 beschrieben. Die α -, β - und γ -Phase werden in DE 2 043 482 beschrieben.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, Azorotpigmente mit guten allgemeinen
20 Echtheiten bereitzustellen, die transparenter und gleichzeitig gelbstichiger sind als das genannte C.I. Pigment Red 170 in der γ -Phase.

Es wurde gefunden, dass die nachstehend definierten Derivate der Formel (1) überraschenderweise diese Aufgabe lösen.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (1)



worin

X die Bedeutung F, Cl, Br, Methyl oder Nitro hat.

- 5 Die Formel (1) ist als idealisierte Darstellung zu verstehen und umfasst auch die entsprechenden tautomeren Formen sowie die möglichen Konfigurationsisomere jeder tautomeren Form.

- Die Verbindung der Formel (1) mit X gleich Methyl kann in zwei verschiedenen
- 10 Kristallmodifikationen auftreten. Die Verbindung der Formel (1) mit X gleich Nitro kann in drei verschiedenen Kristallmodifikationen auftreten.

Alle Phasen werden durch Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen.

- 15 Die Linienlagen aller Phasen sind üblicherweise mit einer Ungenauigkeit von 0.2° in 2θ behaftet.

- Die Kristallphasen der Verbindung der Formel (1) mit X gleich Nitro zeichnen sich durch folgende charakteristische Linien aus (Cu- K_α -Strahlung, 2θ -Werte in Grad,
- 20 d-Werte in \AA^{-1} , relative Intensität in %).

α -Phase: (Nitro)

2θ	d	rel. Intensität
5.2	17.11	44

5	7.4	11.89	100
	8.2	10.80	85
	11.5	7.67	86
	11.7	7.53	37
	13.3	6.63	50
	14.6	6.07	36
	15.0	5.90	37
	15.4	5.75	43
10	15.6	5.65	50
	18.5	4.78	38
	23.0	3.86	38
	23.7	3.75	30
	24.2	3.67	32
15	25.1	3.55	60
	25.5	3.49	59
	26.4	3.37	76
	27.5	3.23	38
	29.4	3.03	25
20	β -Phase: (Nitro)		
	2 θ	d	rel. Intensität
25	9.5	9.30	100
	11.7	7.54	10
	12.7	6.99	17
	14.4	6.16	20
	16.7	5.30	11
	18.2	4.86	17
	19.9	4.45	11
	20.5	4.31	25
30	21.5	4.12	10
	22.1	4.01	21
	23.3	3.81	71
	23.6	3.76	16

	27.4	3.25	20
	29.1	3.06	13
γ -Phase: (Nitro)			
5	2 Θ	d	rel. Intensität
	8.9	9.98	100
	11.5	7.71	36
	13.5	6.57	19
	16.2	5.48	24
10	16.6	5.33	23
	17.0	5.20	25
	17.8	4.99	14
	19.2	4.62	33
	19.9	4.47	25
15	20.3	4.36	86
	20.9	4.26	28
	21.8	4.08	19
	22.4	3.97	31
	23.5	3.78	91
20	24.0	3.71	31
	25.0	3.55	28
	25.4	3.50	32
	26.2	3.40	25
	27.1	3.28	53
25	31.0	2.88	13

Die α -Phase der Nitro-Verbindung entsteht beispielsweise, wenn man das Pigment nach der Synthese bei 100 bis 110°C in Dimethylformamid erhitzt.

Die β -Phase der Nitro-Verbindung entsteht beispielsweise, wenn man das Pigment nach der Synthese auf 90 bis 100°C in Wasser erhitzt.

Die γ -Phase der Nitro-Verbindung, mit kleineren Beimengungen an α - und β -Phase, entsteht beispielsweise, wenn man das Pigment nach der Synthese auf 130 bis 150°C in Wasser erhitzt.

Die Kristallphasen der Verbindung der Formel (1) mit X gleich Methyl zeichnen sich durch folgende charakteristische Linien aus (Cu-K α -Strahlung, 2 Θ -Werte in Grad, d-Werte in Å⁻¹, relative Intensität in %):

5 α -Phase: (Methyl)

	2 Θ	d	relative Intensität
	5.2	16.9	34
	7.1	12.4	34
	7.7	11.5	100
10	8.1	10.9	51
	11.4	7.7	86
	12.1	7.3	28
	13.6	6.5	43
	15.8	5.6	47
15	18.9	4.7	41
	20.7	4.3	28
	22.9	3.9	42
	23.8	3.73	44
	24.1	3.69	47
20	25.0	3.56	70
	25.4	3.50	63
	25.7	3.46	71
	26.5	3.37	44
	27.7	3.22	44

25

β -Phase: (Methyl)

	2 Θ	d	rel. Intensität
	7.1	12.6	28
	8.4	10.5	17
30	11.3	7.9	20
	13.0	6.8	8
	15.1	5.9	8
	15.4	5.8	11

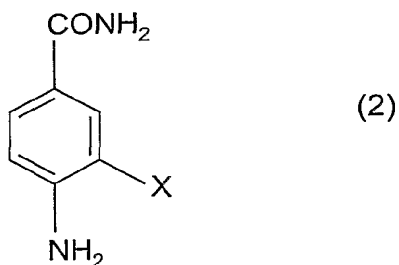
17.7	5.0	10
25.4	3.5	100
26.1	3.4	13
29.6	3.0	11

5

Die α -Phase der Methyl-Verbindung entsteht beispielsweise, wenn man das Pigment nach der Synthese in Essigsäure auf 90 bis 110°C erhitzt oder in Wasser auf 130 bis 140°C erhitzt.

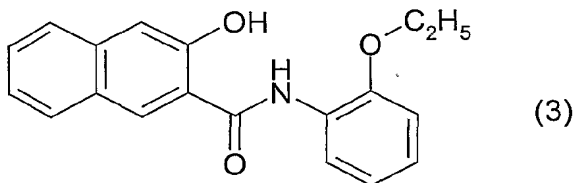
Die β -Phase der Methyl-Verbindung entsteht beispielsweise, wenn man das
10 Pigment nach der Synthese auf 100 bis 130°C in Chlorbenzol erhitzt.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können durch Diazotierung eines Amins der Formel (2)



15

wobei X die in Formel (1) genannte Bedeutung hat,
und anschließende Kupplung mit der Verbindung der Formel (3)



20 hergestellt werden.

Für die Diazotierungsreaktion eignen sich Alkalimetallnitrite oder die Alkylnitrite
kurzkettiger Alkane, zusammen mit starken Mineralsäuren. Besonders geeignet
sind Natriumnitrit und Salzsäure. Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich
25 von -5°C bis + 30°C durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 0°C und 10°C.

Obwohl nicht erforderlich, können bei der Diazotierung nichtionogene, anionische oder kationische oberflächenaktive Substanzen zugegen sein. Gegebenenfalls können auch weitere Hilfsmittel, wie natürliche oder synthetische Harze oder Harzderivate, verwendet werden.

- 5 Die Kupplung ist nach der direkten oder inversen Methode möglich, erfolgt vorzugsweise jedoch indirekt, d.h. die Kuppelkomponente wird zum vorgelegten Diazoniumsalz gegeben. Die Kuppelreaktion kann in einem Temperaturbereich zwischen -5°C und 80°C durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 5°C und 25°C, und bei einem pH-Wert zwischen pH 4 und pH 14, insbesondere zwischen
- 10 pH 9 und pH 12. Die Azokupplungsreaktion erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, es können aber auch organische Lösemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser eingesetzt werden, beispielsweise Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol,
- 15 Pentanole, wie n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, oder Glycerin; Polyglykole, wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether,
- 20 Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan; Glykoether, wie Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- oder Propylenglykols, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Butylglykole oder Methoxybutanol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid,
- 25 N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C₁-C₆-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder Carbonsäure-C₁-C₆-glykolester; oder Glykoetheracetate, wie 1-Methoxy-2-
- 30 propylacetat; oder Phthalsäure- oder Benzoessäure-C₁-C₆-alkylester, wie Benzoessäureethylester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen

substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Benzoesäure oder Phenol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin; sowie

- 5 Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Die genannten Lösemittel können auch als Mischungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden mit Wasser mischbare Lösemittel eingesetzt.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch übliche Hilfsmittel wie
- 10 beispielsweise Kupplungshilfsmittel, Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon
- 15 eingesetzt werden.

Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Azopigment, betragen.

- 20 Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht. Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate,
- 25 Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamid-polyglykoethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkylsulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren,
- 30 Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin,

N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

Der Zusatz von alkalilöslichen harzartigen Hilfsmitteln oder Mischungen davon
5 während oder nach der Kupplung, sowie vor oder während der Verlackung
verbessert die Dispergierbarkeit der Pigmente. Zweckmäßigerweise werden die
harzartigen Hilfsmittel oder Mischungen davon in Form ihrer wässrig-alkalischen
Lösungen eingesetzt. Als harzartige Hilfsmittel eignen sich natürliche und
synthetische Harze. Als vorteilhaft sind Kolophonium, disproportioniertes bzw.
10 hydriertes Kolophonium, sowie Kolophoniumderivate zu nennen. Bevorzugt sind
natürliche Harzsäuren, wie Abietinsäure, Dihydroabietinsäure,
Tetrahydroabietinsäure, Laevopimarsäure, Dextropimarsäure und
Isodextropimarsäure, wie sie in handelsüblichen Kolophoniumarten vorliegen.
Besonders bevorzugt ist das kommerziell erhältliche Harz Rosin N, das die
15 Harzsäuren Abietinsäure, Dehydroabietinsäure, Neoabietinsäure, Palustrinsäure,
Isopimarsäure, Pimarsäure und Sandaracopimarsäure enthält, oder ein dem Rosin
N äquivalentes Handelsprodukt. Neben den aufgezählten Harzen und deren
Derivaten, können auch Alkydharze oder synthetische Kohlenwasserstoffharze mit
hoher Säurezahl eingesetzt werden. Die genannten Harze werden vorzugsweise
20 im Anschluß an die Kupplungsreaktion der Reaktionsmischung zugefügt.

Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze,
Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykolether, Fettamine,
von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren
25 Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser
kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.

Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide,
Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-
N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen
30 Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern,
Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und
Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

Mit nichtpigmentären Dispergiermittel sind Substanzen gemeint, die nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmente abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind, sein. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse[®], AVECIA; Disperbyk[®], Byk, Efka[®], Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinenmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kammdispergiermittel aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen

vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäuregruppen haltige Pigmentdispergatoren, Sulfonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

Zum Einstellen eines gewünschten pH-Wertes können Pufferlösungen zugeführt werden, vorzugsweise von organischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Ameisensäure/Formiat-Puffer, Essigsäure/Acetat-Puffer, Zitronensäure/Citrat-Puffer; oder von anorganischen Säuren und deren Salzen, wie beispielsweise Phosphorsäure/Phosphat-Puffer oder Kohlensäure/Hydrogencarbonat- bzw. Carbonat-Puffer.

Im allgemeinen wird die Kuppelkomponente, bezogen auf die Diazoniumverbindung, in einem leichten Überschuß eingesetzt, vorzugsweise wird 1 Äquivalent Diazokomponente mit 1,001 bis 1,10 Äquivalenten der Kuppelkomponente umgesetzt.

Nach der Kupplung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Lösemitteln bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C, ggf. unter Druck, und zweckmäßigerweise für 1 bis 6 Stunden unterworfen, insbesondere in Gegenwart von C₁-C₃-Carbonsäuren. Wie vorstehend beschrieben, können dabei bestimmte

Kristallphasen entstehen oder Phasenumwandlungen eintreten. Anschließend können die erhaltenen Pigmentsuspensionen auf die übliche Weise filtriert, der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen werden.

- 5 Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.
- 10 Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder
- 15 Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.
- 20 Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Verbindungen in Form von Pulvern, Granulaten, Präparationen, Flushpasten,
- 25 Masterbatches oder Dispersionen zu einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.
- 30 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler

genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und

- 5 Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

10

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmente geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

15

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

20

25

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmente als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

30

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch zur Einfärbung von Saatgut geeignet.

Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich durch gute Echtheitseigenschaften sowie eine hohe Transparenz aus. Sie sind wesentlich

gelbstichiger als C.I. Pigment Red 170. Sie enthalten keine für die Umwelt bedenklichen Schwermetalle. Die aufgezählten Eigenschaften qualifizieren die erfindungsgemäßen Pigmente insbesondere zum Einsatz als Farbmittel in Lacken, vorzugsweise Automobillacken, und in Kunststoffen, sowie in Druckfarben.

5

Mit dem Begriff "Teile" sind in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen Gewichtsteile gemeint.

Vergleichsbeispiel: X = H

10

a) Synthese gemäß Patent DE 1 228 731 Beispiel 4:

13,6 Gew.-Teile 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid werden mit 60 Volumenteilen 5 n-Salzsäure einige Zeit verrührt. Dann wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und bei 10°C mit 20 Volumenteilen 5 n-Natriumnitritlösung diazotiert.

15

Währenddessen werden 33 Gew.-Teile 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-ethoxybenzol mit 450 Volumenteilen Wasser und 42 Volumenteilen

5 n-Natronlauge heiß gelöst und die Lösung geklärt. Diese Lösung lässt man innerhalb 30 bis 45 Minuten bei 10 bis 15°C unter Rühren in die Diazolösung einlaufen, der man zuvor 7 Volumenteile Eisessig und 50 Volumenteile

20

2 n-Natriumacetatlösung zugesetzt hat. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und gewaschen. Es entsteht die α -Phase von C.I. Pigment Red 170.

b) Finish gemäß Patent DE 2043482 Beispiel 1:

45 Gewichtsteile des im Vergleichsbeispiel (a) hergestellten Pigmentes in Form

25

des wässrigen Filterkuchens werden mit 1000 Gew.-Teilen Wasser angerührt, auf eine Temperatur von 130°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. Man erhält C.I. Pigment Red 170 in der γ -Phase.

30

Beispiel 1: X = F

Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des

4-Aminobenzamids 15,4 Teile 4-Amino-3-fluor-benzamid ein. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 50 Minuten bei 114°C in Essigsäure erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

5 Beispiel 2a: X = Cl

Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 17,1 Teile 4-Amino-3-chlor-benzamid ein. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen in Wasser 1 Stunde lang auf 160°C erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

10

Beispiel 2b: X = Cl

Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 2a. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 20 Minuten bei 100°C in Essigsäure erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

15

Beispiel 3: X = Br

Die Synthese und die Nachbehandlung erfolgen wie im Vergleichsbeispiel 1, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 21,5 Teile 4-Amino-3-brom-benzamid ein.

20 Beispiel 4: X = NO₂, α-Phase

Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 18,1 Teile 4-Amino-3-nitro-benzamid ein.

Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 35 Minuten bei 106°C in Dimethylformamid erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

25

Beispiel 5: X = NO₂, β-Phase

Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 4. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 2 Stunden bei 98°C in Wasser erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die β-Phase des Nitroderivates mit kleineren

30 Beimengungen der α-Phase des Nitroderivates.

Beispiel 6: X = NO₂, γ-Phase

Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 4. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen

1 Stunde bei 140°C in Wasser erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die γ -Phase des Nitroderivates mit kleineren Beimengungen der α - und β -Phase des Nitroderivates.

5 Beispiel 7: X = CH₃, α -Phase

Die Synthese erfolgt wie im Vergleichsbeispiel 1a, aber man setzt statt des 4-Aminobenzamids 15,1 Teile 4-Amino-3-methyl-benzamid ein. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen in Essigsäure 1 Stunde lang auf 100°C erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

10

Beispiel 8: X = CH₃, β -Phase

Die Synthese erfolgt wie in Beispiel 7. Zur Nachbehandlung wird der Presskuchen 1 Stunde bei 120°C in Chlorbenzol erhitzt, abfiltriert, mit Chlorbenzol gewaschen und getrocknet.

15

Anwendungsbeispiele 1 bis 5: Coloristik in Lack

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigment-Phasen auf dem Lacksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein
20 aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes ausgewählt. Zur besseren Messung der Coloristik wurden Weißaufhellungen mit einem Pigment : TiO₂-Verhältnis von 1:10 erstellt.

Die Farbtöne werden nach dem CIELAB-System angegeben, wobei ΔH der
25 Farbtonunterschied zwischen der Lackierung des Pigmentes und der Lackierung des Produktes des Vergleichsbeispiels 1 ist. Ein positiver ΔH -Wert bedeutet, dass das Pigment gelber als das Vergleichsbeispiel ist. Man erhält folgende Ergebnisse:

Anwendungsbeispiel Nr.	Beispiel Nr.	X =	ΔH
Vergleichsanwendungsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 1	H	0,0
1	1	F	+ 16,6
2a	2a	Cl	+ 22,1
2b	2b	Cl	+ 15,7
3	3	Br	+ 14,5
4	4	NO ₂ , α -Phase	+ 16,3
5	5	NO ₂ , β -Phase	+ 15,0

- Im Vollton sind alle Lackierungen der erfindungsgemäßen Pigmente bedeutend
 5 gelber und transparenter als die Lackierung des Vergleichsbeispiels 1.

Anwendungsbeispiele 6 bis 7: Coloristik in Kunststoff

- Zur Beurteilung der Eigenschaften in Kunststoff werden PVC-Einfärbungen
 10 angefertigt und coloristisch gegen eine PVC-Einfärbung des Vergleichsbeispiels 1
 verglichen.

Anwendungsbeispiel Nr.	Beispiel Nr.	X =	ΔH
Vergleichsanwendungsbeispiel 6	Vergleichsbeispiel 1	H	0,0
7	7	Me, α -Phase	+ 7,4
8	8	Me, β -Phase	+ 9,2

- Die PVC-Einfärbungen der erfindungsgemäßen Pigmente aus Beispiel 7 und 8
 15 sind bedeutend gelber und transparenter als die PVC-Einfärbung des
 Vergleichsbeispiels 1.

Anwendungsbeispiel 9a-d: Licht- und Wetterechtheit

Die Pigmente werden in einem aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes dispergiert und einer Licht- und Wetterechtheitsprüfung in einer Schnellbelichtungs- bzw- Schnellbewitterungsapparatur unterzogen.

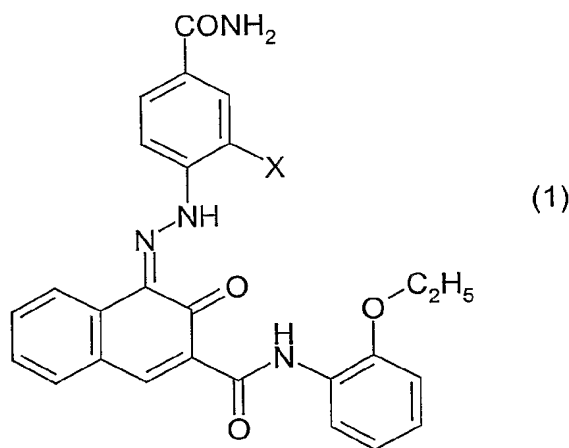
- 5 Die Tests erfolgten sowohl im Vollton, als auch in Aufhellung. Die Lichtechtheiten wurden gegen die 8-stufige Blauskala in Anlehnung an DIN 54003 bewertet (8 = sehr gute, 1 = sehr schlechte Lichtechtheit). Bei den Wetterechtheitsprüfungen wurde der coloristische Gesamtabstand ΔE (im CIELAB-System) zwischen der bewitterten und der unbewitterten Lackierung
- 10 gemessen. Die Belichtungen erfolgten im Xenotest Beta-Gerät im Gleichlauf.

Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

- a) Lichtechtheit Aufhellung (Verhältnis Pigment :TiO₂ = 1 : 5,5):
- Lackierung von Beispiel 2b: Stufe 7
 - 15 - Lackierung von Beispiel 4: Stufe 8
 - Lackierung von Vergleichsbeispiel 1: Stufe 6-7 (also schlechter)
- b) Lichtechtheit Vollton, gemessen in Graustufen
- Lackierung von Beispiel 2b: Stufe 8
 - Lackierung von Vergleichsbeispiel 1: Stufe 7 (also schlechter)
- 20 c) Lichtechtheit Vollton, gemessen in ΔE , Xenotest X1200, 2000 Stunden:
- Lackierung von Beispiel 1: $\Delta E = 3,5$
 - Lackierung von Beispiel 4: $\Delta E = 2,7$
 - Lackierung von Vergleichsbeispiel 1: $\Delta E = 5,7$ (also schlechter)
- d) Wetterechtheit, Aufhellung (Verhältnis Pigment :TiO₂ = 1 : 5,5), Xenotest
- 25 X1200,
- 500 Stunden:
- Lackierung von Beispiel 2b: $\Delta E = 2,7$
 - Lackierung von Vergleichsbeispiel 1: $\Delta E = 2,9$ (also schlechter)
- e) Wetterechtheit, Aufhellung (Verhältnis Pigment :TiO₂ = 1 : 10), Weatherometer
- 30 Ci5000, 500 Stunden:
- Lackierung von Beispiel 4: $\Delta E = 3,8$
 - Lackierung von Vergleichsbeispiel 1: $\Delta E = 4,8$

Patentansprüche:

1) Verbindung der Formel (1)



5

oder Tautomere davon,

worin

X die Bedeutung F, Cl, Br, Methyl oder Nitro hat.

10

2) Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Methyl hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K α -Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad, relative Intensität in Prozent):

15

	2 Θ	d	relative Intensität
	5.2	16.9	34
	7.1	12.4	34
	7.7	11.5	100
20	8.1	10.9	51
	11.4	7.7	86
	12.1	7.3	28
	13.6	6.5	43
	15.8	5.6	47

	18.9	4.7	41
	20.7	4.3	28
	22.9	3.9	42
	23.8	3.73	44
5	24.1	3.69	47
	25.0	3.56	70
	25.4	3.50	63
	25.7	3.46	71
	26.5	3.37	44
10	27.7	3.22	44

3) Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Methyl hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K_α-Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad):

15	2Θ	d	rel. Intensität
	7.1	12.6	28
	8.4	10.5	17
	11.3	7.9	20
20	13.0	6.8	8
	15.1	5.9	8
	15.4	5.8	11
	17.7	5.0	10
	25.4	3.5	100
25	26.1	3.4	13
	29.6	3.0	11

4) Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Nitro hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K_α-Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad):

2Θ	d	rel. Intensität
5.2	17.11	44

	7.4	11.89	100
	8.2	10.80	85
	11.5	7.67	86
	11.7	7.53	37
5	13.3	6.63	50
	14.6	6.07	36
	15.0	5.90	37
	15.4	5.75	43
	15.6	5.65	50
10	18.5	4.78	38
	23.0	3.86	38
	23.7	3.75	30
	24.2	3.67	32
	25.1	3.55	60
15	25.5	3.49	59
	26.4	3.37	76
	27.5	3.23	38
	29.4	3.03	25

- 20 5) Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Nitro hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K_α-Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad):

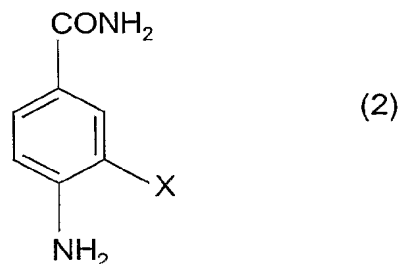
	2Θ	d	rel. Intensität
25	9.5	9.30	100
	11.7	7.54	10
	12.7	6.99	17
	14.4	6.16	20
	16.7	5.30	11
30	18.2	4.86	17
	19.9	4.45	11
	20.5	4.31	25
	21.5	4.12	10

	22.1	4.01	21
	23.3	3.81	71
	23.6	3.76	16
	27.4	3.25	20
5	29.1	3.06	13

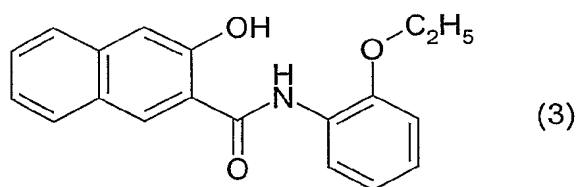
6) Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, wobei X die Bedeutung Nitro hat, gekennzeichnet durch folgende Linien im Röntgenpulverdiagramm (Cu-K_α-Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 Theta in Grad):

	2Θ	d	rel. Intensität
10	8.9	9.98	100
	11.5	7.71	36
	13.5	6.57	19
	16.2	5.48	24
15	16.6	5.33	23
	17.0	5.20	25
	17.8	4.99	14
	19.2	4.62	33
	19.9	4.47	25
20	20.3	4.36	86
	20.9	4.26	28
	21.8	4.08	19
	22.4	3.97	31
	23.5	3.78	91
25	24.0	3.71	31
	25.0	3.55	28
	25.4	3.50	32
	26.2	3.40	25
	27.1	3.28	53
30	31.0	2.88	13

7) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, durch Diazotierung eines Amins der Formel (2)



- wobei X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,
5 und anschließende Kupplung mit der Verbindung der Formel (3)



- 10 8) Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft.
- 9) Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1
15 bis 6 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Tinten, Druckfarben und Saatgut.
- 10) Verwendung nach Anspruch 8 oder 9 zum Pigmentieren von
20 Automobillacken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B29/20 C09B29/01 C09B67/48 //C08K5/23,C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 411 277 A (BAYER AG) 17 September 1965 (1965-09-17)	1-10
Y	Tabelle, 10. Verbindung; Zusammenfassung	1-10
Y	--- DE 20 43 482 A (FARBWERKE HOECHST AG. VORMALS MEISTER LUCIUS AND BRÜNING) 16 March 1972 (1972-03-16) cited in the application page 3; claims; examples	1-10
A	--- DE 12 28 731 B (HOECHST AG) 17 November 1966 (1966-11-17) cited in the application examples 1,3,4 --- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2003

Date of mailing of the international search report

16. 09. 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04966

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 844 394 A (HOECHST AG) 10 August 1960 (1960-08-10) claim 5; examples ---	1-10
A	US 3 332 932 A (DE LUCIA JOHN J ET AL) 25 July 1967 (1967-07-25) claim 4; example 5 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04966

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1411277	A	17-09-1965	AT 247485 B BE 652052 A CH 436526 A DE 1444665 A1 GB 1016089 A NL 6409644 A	10-06-1966 16-12-1964 31-05-1967 28-11-1968 05-01-1966 23-02-1965
DE 2043482	A	16-03-1972	DE 2043482 A1 AU 451904 B2 AU 3289571 A BE 772024 A1 CH 575982 A5 DK 130310 B ES 394617 A1 FR 2105194 A5 GB 1360422 A JP 54032009 B NL 7111834 A ,B, US 3928315 A	16-03-1972 22-08-1974 08-03-1973 29-02-1972 31-05-1976 03-02-1975 01-12-1973 28-04-1972 17-07-1974 11-10-1979 06-03-1972 23-12-1975
DE 1228731	B	17-11-1966	DE 1297254 B AT 249198 B BE 645193 A CH 449811 A CH 461674 A DK 105485 C GB 1033917 A NL 125848 C NL 6402301 A	12-06-1969 12-09-1966 15-01-1968 31-08-1968 03-10-1966 22-06-1966 14-09-1964
GB 844394	A	10-08-1960	NONE	
US 3332932	A	25-07-1967	US 3399077 A	27-08-1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04966

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09B29/20 C09B29/01 C09B67/48 //C08K5/23, C09D5/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol) IPK 7 C09B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 1 411 277 A (BAYER AG) 17. September 1965 (1965-09-17)	1-10
Y	Tabelle, 10. Verbindung; Zusammenfassung	1-10
Y	DE 20 43 482 A (FARBWERKE HOECHST AG. VORMALS MEISTER LUCIUS AND BRÜNING) 16. März 1972 (1972-03-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 3; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	DE 12 28 731 B (HOECHST AG) 17. November 1966 (1966-11-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,3,4	1-10
A	GB 844 394 A (HOECHST AG) 10. August 1960 (1960-08-10) Anspruch 5; Beispiele	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer andern im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber vor dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. September 2003		Abschlusssdatum des internationalen Recherchenberichts 16 SEPTEMBER 2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ginoux C.R.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/04966

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 3 332 932 A (DE LUCIA JOHN J ET AL)</p> <p>25. Juli 1967 (1967-07-25)</p> <p>Anspruch 4; Beispiel 5</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 1411277 A	17-09-1965	AT 247485 B BE 652052 A CH 436526 A DE 1444665 A1 GB 1016089 A NL 6409644 A	10-06-1966 16-12-1964 31-05-1967 28-11-1968 05-01-1966 23-02-1965
DE 2043482 A	16-03-1972	DE 2043482 A1 AU 451904 B2 AU 3289571 A BE 772024 A1 CH 575982 A5 DK 130310 B ES 394617 A1 FR 2105194 A5 GB 1360422 A JP 54032009 B NL 7111834 A ,B, US 3928315 A	16-03-1972 22-08-1974 08-03-1973 29-02-1972 31-05-1976 03-02-1975 01-12-1973 28-04-1972 17-07-1974 11-10-1979 06-03-1972 23-12-1975
DE 1228731 B	17-11-1966	DE 1297254 B AT 249198 B BE 645193 A CH 449811 A CH 461674 A DK 105485 C GB 1033917 A NL 125848 C NL 6402301 A	12-06-1969 12-09-1966 15-01-1968 31-08-1968 03-10-1966 22-06-1966 14-09-1964
GB 844394 A	10-08-1960	KEINE	
US 3332932 A	25-07-1967	US 3399077 A	27-08-1968